

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-162742

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

B32B 5/32

H01M 2/16

(21)Application number : 11-351154

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 10.12.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI SHIGEAKI

FUNAOKA HIDEHIKO

KAIMAI NORIMITSU

KONO KOICHI

TAKITA KOTARO

(54) LAMINATED COMPOSITE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated composite film suitable for a battery separator which has a high melt-down temperature and can improve battery properties, safety, and productivity.

SOLUTION: The laminated composite film is composed of a biaxially oriented polyolefin porous film 0.01-0.10 μ m in average through hole diameter and 980 KPa in bubble point made of an ultrahigh molecular weight at least 1,000,000 in weight average molecular weight or a polyolefin composition containing the ultrahigh molecular weight polyolefin and a polyolefin 10,000 less than 100,000 in molecular weight as main components and a nonwoven fabric comprising composite fibers in which the outer layer is polyethylene and the core layer is a resin the melting point of which is by at least 20° C higher than that of the polyethylene of the outer layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-162742
(P2001-162742A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
5/32		5/32	5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-351154	(71) 出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都港区海岸一丁目16番1号
(22) 出願日	平成11年12月10日 (1999. 12. 10)	(72) 発明者	小林 茂明 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342
		(72) 発明者	船岡 英彦 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1502-232
		(72) 発明者	開米 教充 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40
		(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層複合膜

(57) 【要約】

【課題】 メルトダウン温度が高く、電池特性、安全性、生産性を向上させることのできる電池セパレータに相応しい積層複合膜の提供。

【解決手段】 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10 μm 、バブルポイント $\geq 980\text{ KPa}$ である二軸延伸ポリオレフィン微多孔膜と、外層がポリエチレンで、内芯層が外層の該ポリエチレンより融点が20℃以上高い樹脂である複合繊維からなる不織布との積層体からなることを特徴とする積層複合膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10μm、バブルポイント≧980KPaである二軸延伸ポリオレフィン微多孔膜と、外層がポリエチレンで、内芯層が外層の該ポリエチレンより融点が20℃以上高い樹脂である複合繊維からなる不織布との積層体からなることを特徴とする積層複合膜。

【請求項2】 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10μm、バブルポイント≧980KPaであるポリオレフィン二軸延伸微多孔膜と、親水化された外層がポリエチレンで、内芯層が外層の該ポリエチレンより融点が20℃以上高い樹脂である複合繊維からなる不織布との積層体からなることを特徴とする積層複合膜。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の積層複合膜を用いた電池セパレータ。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の積層複合膜を電池セパレータとして用いた電池。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の積層複合膜を用いたフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の積層複合膜に関し、特に電池用セパレータ等に使用できる、薄膜で高透過性、かつ過充電時や加熱保持試験時の熱暴走を抑える溶融破断温度の優れた機能を有する積層複合膜に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン微多孔膜は、各種の分離膜や、電池用セパレータ、電解コンデンサー用セパレータ等に使用されている。特にリチウム電池においては、有機溶媒に不溶で電解質や電極活物質に安定なセパレータとして多用されつつある。ポリオレフィン微多孔膜としては、超高分子量のポリオレフィンを用いた高強度および高弾性の微多孔膜が用いられ、例えば、超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することによる微多孔膜（特開昭60-242035号公報他）、分子量分布が特定の値の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の高濃度溶液からの微多孔膜（特開平3-64334号公報）等が提案されている。

【0003】ところで、最近のリチウムイオン電池用セパレータとしては、高容量化、電池特性、安全性、生産性を向上させることが求められてきている。すなわち、①高容量化、電池特性の向上としては微多孔膜の透気度、電解液注液性、保液性を向上させ、容量増加、低温レート特性やサイクル特性を良好にすること、②安全性の向上としては電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止するために、リチウムの発火以前に溶融してその孔を目詰りさせ電流をシャットダウンさせる機能、及びシャットダウン後に温度がさらに上昇した時にセパレータ自身が溶融破断（メルトダウン）して電池の発火、爆発を抑える機能を有し、過充電や加熱保存試験時の熱暴走を抑えること等が求められている。しかし、ポリオレフィン微多孔膜単体では、電池セパレータとして用いた場合に、シャットダウン特性、メルトダウン特性ともに良好な、安全性に優れた電池セパレータは、必ずしも得られていない。

【0004】これらの問題を解決する方法として、ポリオレフィン微多孔膜にポリオレフィン不織布を積層した積層複合膜が、特開平7-22014号公報、特開平9-326250号公報、特開平10-50288号公報、特開平10-44348号公報等に開示されているが、ポリオレフィン微多孔膜と不織布との間の剥離強度が不足しており、かかる問題点を解決し、かつ電池の高容量化に対応した高透過性であり、高強度化と高いメルトダウン温度とが達成されている複合膜は、未だ得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解決するメルトダウン温度が高く、電池特性、安全性、生産性を向上させることのできる電池セパレータに相応しい積層複合膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、超高分子量ポリオレフィンからの特定の微多孔膜に特定の芯鞘複合繊維からなる不織布を積層させることにより、電池特性、安全性、生産性を向上させることのできる電池セパレータに相応しい積層複合膜が得られることを見出し本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明は、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10μm、バブルポイント≧980KPaである二軸延伸ポリオレフィン微多孔膜と、外層がポリエチレンで、内芯層が外層の該ポリエチレンより融点が20℃以上高い樹脂である複合繊維からなる不織布との積層体からなることを特徴とする積層複合膜である。

【0008】また、本発明は、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10 μ m、バブルポイント \geq 980KPaである二軸延伸ポリオレフィン微多孔膜と、親水化された外層がポリエチレンで、内芯層が外層の該ポリエチレンより融点が20℃以上高い樹脂である複合繊維からなる不織布との積層体からなることを特徴とする積層複合膜である。

【0009】さらに、本発明は、上記の積層複合膜を用いた電池セパレータ、電池、フィルターである。

【0010】本発明の好ましい態様を以下に示す。

(イ) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンがポリエチレン又はポリプロピレンである前記積層複合膜。

(ロ) 超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量が100万~500万である前記積層複合膜。

(ハ) 重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンがポリエチレン又はポリプロピレンである前記積層複合膜。

(ニ) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物が、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満の高密度ポリエチレンとを必須成分である前記積層複合膜。

(ホ) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物が超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとシャットダウン機能を付与するポリマーからなり、当該シャットダウン機能を付与するポリマーが低密度ポリエチレン、重量平均分子量1000~4000の低分子量ポリエチレン、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体のうち、少なくとも一種を含むことを特徴とする前記積層複合膜。

(ヘ) 微多孔膜の突刺強度が1980mN/25 μ m以上である前記積層複合膜。

(ト) 微多孔膜の透気度50~900sec/100ccである前記積層複合膜。

(チ) 微多孔膜が界面活性剤により親水化されていることを特徴とする前記積層複合膜。

(リ) 複合繊維からなる不織布の内芯層がポリプロピレンである前記積層複合膜。

(ヌ) 複合繊維からなる不織布が洗浄処理されたものである前記積層複合膜。

(ル) 複合繊維からなる不織布が界面活性剤により親水

化されたものである前記積層複合膜。

(ヲ) 複合繊維からなる不織布の目付が5~50g/m²である前記積層複合膜。

(ワ) 積層複合膜の突刺強度が4410mN/25 μ m以下である前記積層複合膜。

(カ) 積層複合膜の透気度が900sec/100cc以下である前記積層複合膜。

(コ) 積層複合膜のシャットダウン温度が90~135℃である前記積層複合膜。

(ク) 積層複合膜のメルトダウン温度が170℃以上である前記積層複合膜。

(ケ) 積層複合膜のメルトダウン温度とシャットダウン温度との差が50~80℃である前記積層複合膜。

(ソ) 積層複合膜のポリオレフィン微多孔膜と複合繊維不織布との剥離強度が50mN以上であることを特徴とする前記積層複合膜。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の積層複合膜を、構成微多孔膜、不織布、積層法について、以下に詳細に説明する。

1. ポリオレフィン微多孔膜

(1) 超高分子量ポリオレフィン成分

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量100万以上、好ましくは重量平均分子量100万~500万の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上、好ましくは重量平均分子量100万~500万の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィン、好ましくは重量平均分子量1万以上50万未満のポリオレフィンとからなる組成物から得られる。超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量が100万未満では、膜強度の低下が起こるので好ましくない。一方、上限は特に限定的ではないが500万を超えるものは、微多孔膜の製造時のゲル状成形物の形成において成形性に劣る。重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンは、組成物として用いた場合は、20重量%以上、好ましくは30重量%以上含有されているのが好ましい。超高分子量ポリオレフィンの含有率が20重量%未満では、高強度の微多孔膜を得ることができない。ポリオレフィンの重量平均分子量が1万未満であると、得られる微多孔膜の破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られない。

【0012】なお、上記の超高分子量ポリオレフィン又は超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィン組成物の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は300以下が好ましく、特に5~50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリオレフィン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が1万以上

100万未満のポリオレフィンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリオレフィン組成物は、上記重量平均分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリエチレンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0013】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン及びこれらの組成物等が好ましく、特に、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量1万以上100万未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物が好ましい。

【0014】また、本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜では、上記ポリオレフィンの他に、リチウム電池等のセパレータとして用いた場合に低温でのシャットダウン機能を付与できるポリマーを配合することができる。シャットダウン機能を付与できるポリマーとしては、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、メタロセン触媒により得られるポリエチレン系共重合体等が挙げられる。

【0015】本発明において使用され得る低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分岐状ポリエチレン(LDPE)及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン(LLDPE)である。LDPEの場合、その密度は、通常0.91~0.93g/cm³程度であり、またそのメルトインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)は、0.1~20g/10分であり、好ましくは、0.5~10g/10分である。LLDPEの場合、その密度は、通常0.91~0.93g/cm³程度であり、またそのメルトインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)は、0.1~25g/10分であり、好ましくは、0.5~10g/10分である。低密度ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が50万以上の超高分子量ポリオレフィンまたは組成物の5~30重量%であるのが好ましい。

【0016】本発明において使用され得る低分子量ポリエチレンとしては、分子量が1000~4000、融点が80~130℃のエチレン低重合体であり、密度が0.92~0.97g/cm³のポリエチレンワックスが好ましい。低分子量ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が50万以上の超高分子量ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の5~30重量%であるのが好ましい。

【0017】また、本発明において使用され得る低温でのシャットダウン機能を付与できるメタロセン触媒により得られるポリエチレン系共重合体としては、メタロセン触媒のようなシングルサイト触媒を用いて重合された

直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体、例えば、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等を挙げることができる。該エチレン- α -オレフィン共重合体の融点(DSCピーク温度)は、95~125℃、好ましくは100℃~120℃である。95℃未満では高温条件での電池特性を著しく悪化させてしまい、125℃を超えると好ましい温度でシャットダウン機能を発揮しなくなるため、好ましくない。該エチレン- α -オレフィン共重合体の重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mn(Q値)は、1.5~3.0、好ましくは1.5~2.5であることが望ましい。このエチレン- α -オレフィン共重合体をポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物に加えることにより、ポリエチレン微多孔膜をリチウム電池等のセパレータとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与される。さらに、シャットダウン時の膜抵抗の温度依存性が飛躍的に改善される、さらにシャットダウン温度を自由にコントロールできる。エチレン- α -オレフィン共重合体の配合割合は、超高分子量ポリオレフィンまたは組成物の5~30重量%であるのが好ましい。

【0018】なお、上述したようなポリオレフィン又はポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0019】(2)ポリオレフィン微多孔膜の製造
本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は、上記超高分子量ポリオレフィン又はその組成物に有機液状体または固体を混合し、熔融混練後押出成形し、抽出、延伸を施すことにより得られる。また、樹脂成分および有機液状体または固体の混合物に無機微粉体を添加しても何等差し支えない。本発明のポリオレフィン微多孔膜を得る好ましい方法としては、ポリオレフィン組成物にポリオレフィンの良溶媒を供給しポリオレフィン組成物の溶液を調製して、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を形成して、このゲル状組成物を延伸と残存溶媒の除去を行うことによりポリオレフィン微多孔膜を製造する。

【0020】本発明において、原料となるポリオレフィン組成物の溶液は、上述のポリオレフィン組成物を、溶媒に加熱溶解することにより調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が完全

に溶解する温度で攪拌または押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。その温度は、押出機中で溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば140～250℃の範囲が好ましい。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

【0021】押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン組成物を供給し、熔融する。熔融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+20～100℃が好ましい。ここで、融点とは、JIS K7121に基づき、DSCにより測定した値である（以下同じ）。例えば、ポリエチレンの場合は160～230℃、特に170～200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270℃、特に190～250℃であるのが好ましい。次に、この熔融状態のポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【0022】ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～40重量%であり、溶媒が90～50重量%、好ましくは90～60重量%である。ポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶媒が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくなりシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶媒が50重量%未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0023】次に、このようにして熔融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイス等から最終製品の膜厚が5～100μmになるように押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイスなども用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形温度は140～250℃である。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分ないし10m/分である。

【0024】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状組成物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと、得られるゲル状組成物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状組成物

となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に好ましくは1～10、より好ましくは1～5の引き取り比で引取ってもよい。引き取り比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0025】次に、このゲル状成形物を、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は二軸延伸でなければならない。未延伸、一軸延伸では、平均貫通孔径を小さくできず、バブルポイント値を高くできないし、高強度化を達成出来ない。また、二軸延伸は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。延伸温度はポリオレフィン組成物の融点+10℃以下である。また延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、面倍率で9倍以上が好ましく、より好ましくは16～400倍である。面倍率が9倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

【0026】次に、延伸された成形物を溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去してポリオレフィン微多孔膜を得るが、残存溶媒の除去は、上記延伸工程の前、上記延伸工程の間、上記延伸工程の後のいずれであってもよいが、延伸工程の後に行うのが好ましい。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0027】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、さらに熱固定することが望ましい。

【0028】熱固定は、必要に応じて、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で行う。熱固定温度は、前記ポリオレフィン組成物の結晶融点+30℃以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有する組成物では、100～140℃で、より好ましくは110～130℃である。結晶融点+30℃を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるので形状の保持が困難となる。熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1

秒以上100時間以下であることが好ましい。0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、透気度はあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

【0029】(3) ポリオレフィン微多孔膜の物性
上記の方法で得られたポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有しているのが好ましい。

① 平均貫通孔径

ポリオレフィン微多孔膜の平均貫通孔径は、好ましくは0.01~0.10 μ mである。平均貫通孔径が0.01 μ m未満では、透過性が低下しすぎるし、0.10 μ mを超えると電池セパレータとして用いた場合に、デンドライト成長による短絡が起こりやすくなり、電圧降下等の不良を起こしやすくなる。

【0030】② 空孔率

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、30~95%、好ましくは40~80%である。空孔率が30%未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン導電性が悪く、特に低温での電池容量、サイクル特性といった電池特性が悪くなる。一方、95%を超えると、膜の強度自身が低くなりすぎとなり、それぞれ好ましくない。

【0031】③ 透気度

ポリオレフィン微多孔膜の透気度は、50~900 sec/100 cc、好ましくは50~700 sec/100 ccである。透気度を900 sec/100 cc以下にすることにより、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン透過能力が向上するので、低温レート特性、高容量を達成できる。

【0032】④ 突刺強度

ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は、1980 mN/25 μ m以上が好ましく、より好ましくは3960 mN/25 μ m以上である。突刺強度が1980 mN/25 μ m未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、微少短絡による不良が起こりやすい。

【0033】⑤ バブルポイント

ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントは、980 KPa以上、好ましくは1470 KPa以上、最も好ましくは14700 KPa以上である。バブルポイントが980 KPa未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、孔が大きくなりすぎてデンドライト成長によって電圧降下や自己放電等の不良が発生するので好ましくない。

【0034】⑥ 膜厚

ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、5~70 μ mである。膜厚が5 μ m未満では、強度が低下するので破膜のおそれがあり、70 μ mを超えると、透過性が十分でなくなる。

【0035】さらに、上記で得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じて、ノニオン系界面活性剤等で処理して親水化などの表面修飾を施すことが好ましく、中でもポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドを用いて親水化できる。親水処理を施した微多孔膜は、電解液との親和性が高くなるため好ましい。

【0036】2. 複合繊維不織布

積層体に用いる複合繊維不織布としては、外層がポリエチレンからなり、内芯層が外層ポリエチレンより20℃以上、好ましくは30℃以上高い融点を有する樹脂よりなる複合繊維からなる複合繊維不織布である。なお、メルトダウン温度向上のためにポリプロピレン不織布を用いると、ポリオレフィン微多孔膜との剥離強度が低く、積層複合膜の膜厚が50 μ m以上となったときには、巻き取り時にしわや浮きが起こるので、電池用セパレータとして用いることができず、本発明においては使用することができない。

【0037】外層のポリエチレンとしては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のいずれも使用できるが、特に低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の低融点のポリエチレンが好ましい。

【0038】内芯層を構成する樹脂としては、ポリエチレンの融点より20℃以上高い融点を有する樹脂で、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンオキシド等の樹脂が挙げられ、特に、好ましくはポリプロピレンである。

【0039】内芯層の太さは、繊維径の1/5~4/5程度であることが、外層の接着性と内芯層による形状保持効果を保つ上で望ましく、内芯層の位置は繊維の中心であっても偏芯していてもよい。不織布を構成する繊維は0.5デニール~15デニール、好ましくは1.5~5デニールの太さの繊維が好ましく、得られた不織布の目付としては、5~50 g/m²、好ましくは8~30 g/m²である。

【0040】本発明に用いる複合繊維不織布は、上記の複合繊維を用い、スパンボンド法、乾式法、湿式法等で製造したものが使用できるが、短繊維を水中に分散してすいた、いわゆる湿式法によるものが厚さムラや目付ムラがなく好適に用いられる。不織布の製造時に上記多層の繊維に、ポリエチレン製の合成バルブや他の合成繊維を混合することができる。混合割合は、多層の繊維との合計量にして5~60重量%、好ましくは20~40重量%である。上記の多層の繊維、ポリエチレン製の合成バルブや他の合成繊維は接着性を向上させるため、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸をグラフトした変性樹

脂を用いても良い。

【0041】また、本発明で用いる複合不織布は、電解液の注液速度、注液量を増加させるために、積層する前に予め、親水化处理してもよく、親水化处理としては、界面活性剤処理、グラフト処理、コロナ処理、発煙硫酸処理等による処理が挙げられる。

【0042】さらに、不織布に含まれている添加成分が電池の性能に影響を与える場合には、洗浄処理を行うことが好ましい。洗浄処理は、水洗又は溶剤処理が挙げられる。水洗の場合には、含水高圧水流により行うことができる。溶剤処理に用いられる溶剤としては、ペンタン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン等の塩素化炭化水素、メタノール等のアルコールが用いられ、これらのうち少なくとも一種を用いて浸漬する方法、吹き付ける方法等により不純物を除去することができるが、これらの溶剤と接触させるのであれば、手法は問わない。洗浄処理において、圧力は特に制限されないが、高圧水流の場合には、98～980KPaの圧力下にて行うことができる。洗浄時間も特に制限されないが、通常5秒～5分である。なお、親水化处理と洗浄処理とを併用することもできる。この場合には、洗浄処理後、親水化处理を行うことが好ましい。

【0043】3. 積層体の製造方法

積層体は、上記のポリオレフィン微多孔膜と上記の複合繊維不織布を低温熱融着接着（熱ラミネート）により行われる。熱溶融接着にあたっては、不織布側を加熱し、微多孔膜とを押しつぶすことにより行うが、この時不織布の外層繊維を構成するポリエチレンを溶融させ、融点の高い繊維の芯層で形状を保ちつつ微多孔膜と積層することにより、微多孔膜の孔を過剰に潰すことなく、また不織布の形状を保ちつつ、安定的に積層体を得られる。

【0044】加熱溶融接着は、熱カレンダー、熱、超音波等によるエンボス加工、点接着等の方法により行われるが、熱カレンダー法が好ましく、加熱ロールやエンボス熱ロールを使用することにより行う。熱ロールとしては、通常、ゴム巻ロールが使用され、加熱方式は、心材の金属製ロールの内部を直接又は間接加熱する方法による。エンボスロールを用いる場合のロール表面のエンボス形状は特に制限されない。熱ロールの表面温度は、不織布に使用したポリエチレンの融点から適宜決定されるが、通常120～150℃、好ましくは130～145℃であり、ライン速度は、通常10～100m/分、好ましくは40～60m/分の範囲である。積層は、微多孔膜／不織布の2層、不織布／微多孔膜／不織布の3層のように微多孔膜の片側又は両側に不織布を積層してもよい。

【0045】4. 積層複合膜の物性

上記のようにして得られた本発明の積層複合膜は、次の物性を有している。

(1) シャットダウン温度及びメルトダウン温度

本発明の積層複合膜を電池セパレータとして用いた場合には、シャットダウン温度は、90～135℃、好ましくは90～120℃である。シャットダウン温度が90℃未満では、熱的安定性が低くなりすぎ、135℃を超えると、セパレータとして使用した場合に外部短絡などで大きな電流が流れた時に電池の温度上昇を抑えることができないので好ましくない。また、メルトダウン温度は、170℃以上、好ましくは175℃以上である。メルトダウン温度が170℃未満では、電池熱暴走時に電極が直接接触するため好ましくない。さらに、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差が50～80℃であることが好ましい。

【0046】(2) 突刺強度

本発明の積層複合膜の突刺強度は、4410mN/25μm以上が好ましく、より好ましくは4900mN/25μm以上である。突刺強度が4410mN/25μm未満では、積層複合膜を電池セパレータとして用いた場合には、微少短絡による不良が起りやすい。

【0047】(3) 空孔率

本発明の積層複合膜の空孔率は、35%以上が好ましく、特に好ましくは40%以上である。空孔率が30%未満では、積層複合膜を電池セパレータとして用いた場合には、電解液枯れを起こし、サイクル特性といった電池特性が悪くなる。

【0048】(4) 透気度

本発明の積層複合膜の透気度は、900sec/100cc以下、好ましくは700sec/100cc以下である。透気度を900sec/100cc以下にすることにより、積層複合膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン透過能力が向上するので、低温レート特性、高容量を達成できる。

【0049】(5) 剥離強度

本発明の積層複合膜の微多孔膜と複合繊維不織布との間の剥離強度は、50mN以上、好ましくは100mN以上である。剥離強度を50mN以上とすることにより、巻き取りが容易になり、しわや浮きが発生しないので、電池用セパレータとして使用できるようになる。

【0050】本発明の積層複合膜は、上記の物性を有しているため、メルトダウン温度が高く、高強度であり、吸液速度が高いがゆえ、電解液含浸能力に優れるので、電池用セパレータとして、安全性の高い、かつ生産性の高い複合膜膜である。また、液体フィルター等としても好適に用いることができる。

【0051】

【実施例】以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 目付：JIS P8124に準拠して測定した。

(2) 膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定した。

(3) 透気度: JIS P8117に準拠して測定した。

(4) 突刺強度: 25 μm 厚の微多孔膜を直径1mm (0.5mmR)の針を2mm/secで突き刺し、破断したときの荷重を測定した。

(5) 空孔率: 重量法により測定した。

(6) 引張強度: 幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した。

(7) バブルポイント: ASTM E-128-61に準拠してエタノール中にて測定した。なお、「なし」とは、測定限界値を超え、14700KPa以上を意味する。

(8) 吸液速度: PC (ポリカーボネート): DME (1,2-ジメトキシエタン) = 1:1 溶媒の1mol過塩素酸リチウム (LiClO_4) 溶液を用い、アルゴン雰囲気下で、幅30mm×長さ60mmの積層膜の吸液速度を単位時間当たりの長さ (mm/秒) で測定した。

(9) シャットダウン温度: 所定温度に加熱することによって、透気度が10万sec/100cc以上となる温度として測定した。

(10) メルトダウン温度: 所定温度に加熱することによって、膜が溶けて破膜する温度として測定した。

(11) 剥離強度: JIS L1086に準拠して測定した。

【0052】実施例1

重量平均分子量が200万の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%、重量平均分子量が35万の高密度ポリエチレン (HDPE) 80重量%からなる組成物100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリエチレン組成物 (融点135℃) を得た。このポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機 (58mm ϕ , L/D=42, 強混練タイプ) に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190℃で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃で5×5倍に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および122℃で熱セットを行い40 μm 厚のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性値を表1に示す。次に得られたポリエ

チレン微多孔膜の上に、外層が融点120℃のポリエチレン、内芯層が融点160℃のポリプロピレンの複合繊維からなる乾式法不織布 (目付: 15g/m²、膜厚: 50 μm) を重ね、熱カレンダーロール装置により、ロール温度120℃、ロール圧力2MPa、ライン速度15m/minにてラミネートを行った。得られた積層体の物性値及び評価値を表1に示す。

【0053】実施例2

外層が融点120℃のポリエチレン、内芯層が融点160℃のポリプロピレンの複合繊維からなる乾式法不織布 (目付: 15g/m²、膜厚: 50 μm) を塩化メチレンにより、15℃、1分間浸漬して洗浄した不織布を用いる以外は、実施例1と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表1に示す。

【0054】実施例3

実施例1記載の微多孔膜を用い、不織布として表1の物性を有する湿式法の不織布を用いる以外は、実施例1と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表1に示す。

【0055】比較例1

実施例1で用いたポリエチレン微多孔膜のみの評価を表1に示す。

【0056】比較例2

ゲル状シート成形時に微多孔膜の厚みが25 μm になるようにした他は、実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜のみの評価を表1に示す。

【0057】比較例3

熱セット温度を120℃とする以外は、実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜のみの評価を表1に示す。

【0058】比較例4

比較例1記載のポリエチレン微多孔膜と目付が7g/m²、膜厚が100 μm のメルトブローポリプロピレン不織布を熱カレンダー法により、ロール温度120℃、圧力2MPa、ライン速度10m/minにて積層し、積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表1に示す。

【0059】比較例5

ロール温度を115℃とするほかは、比較例4と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

			実施例			比較例				
			1	2	3	1	2	3	4	5
微多孔膜	平均孔径	μm	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	膜厚	μm	40	25	40	40	25	40	40	40
	透気度	sec/100cc	680	400	680	680	650	600	680	680
	突刺強度	mN	6664	4704	6664	6664	5390	6860	6664	6664
	空孔率	%	38	38	45	38	38	45	38	38
不織布	ハフ・ル・イント	Kpa	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	目付	g/m ²	15	15	30	—	—	—	7	7
	膜厚	μm	50	50	85	—	—	—	100	100
	複合繊維(層/芯)		PE/PP	PE/PP	PE/PP	—	—	—	PP	PP
積層複合膜	製法		乾式法	乾式法	湿式法	—	—	—	メルト・ブロー法	メルト・ブロー法
	方法		熱カレンダー	熱カレンダー	熱カレンダー	無し	無し	無し	熱カレンダー	熱カレンダー
	膜厚	μm	65	50	110	40	25	40	60	65
	透気度	sec/100cc	800	800	450	680	650	600	880	800
	突刺強度	mN	6860	4903	7840	6664	5390	6860	6860	6665
	空孔率	%	57	59	55	38	38	45	47	50
	MD引張強度	Kpa	98	120	98	98	137	98	98	98
	TD引張強度	Kpa	93	108	93	93	118	93	93	93
	吸液速度	mm/min	9	6.7	10	3.2	3.5	3.7	5.3	5.5
		mm/3min	13	10.7	16	5	5	5.2	9.0	9.0
	シャットダウン温度	°C	135	135	135	135	135	135	135	135
	メルトダウン温度	°C	185	185	185	165	165	165	185	185
	剥離強度	mN	107.9	111.7	111.7	—	—	—	49.0	29.4

【0061】表1から明らかな様に、実施例の積層複合膜は、同じ膜厚で比較した場合、吸液速度に優れ、ポリオレフィン微多孔膜と複合繊維不織布との間の剥離強度が高く、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差が大きい。一方、ポリオレフィン微多孔膜のみでは、吸液速度が遅く、メルトダウン温度が低く（比較例1～3）、複合繊維不織布を用いない積層膜は、吸液速度が遅く、ポリオレフィン微多孔膜とポリオレフィン不織布との間の剥離強度が低い（比較例4～5）。

【0062】

【発明の効果】本発明の積層複合膜は、高強度、メルト*

* ダウン温度が高く、ポリオレフィン微多孔膜と不織布との間の剥離強度に優れた積層複合膜であるので、電池用セパレータとして用いた場合、電池特性、安全性、生産性を向上させることができ、特に過充電、加熱保持試験時の熱暴走を防止または低減する機能を有する。また、高い膜強度を合わせ持つため、電極充填密度を挙げても短絡することが少なく、充放電時の圧縮による短絡も発生し難いため、リチウム電池用セパレータとして用いる場合は安全性の点において信頼できる、さらにフィルターとしても好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 公一

埼玉県朝霞市三原3-29-10-404

(72)発明者 滝田 耕太郎

神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK03A AK04B AK05

AK07 AL05A BA02 DG15B

DG20B DJ06A EJ38A GB48

GB56 JA04B JA08A JB05B

JG10 JK01 JK06 YY00A

YY00B

SH021 BB09 BB15 CC00 CC02 CC04

EE04 EE23 EE34 HH03 HH06

HH07